

(5)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-080686
 (43)Date of publication of application : 19.03.2002

(51)Int.Cl. C08L 53/00
 C08F 2/44
 C08F283/00
 C08G 59/22
 C08G 59/42
 C08K 5/00
 C08L 75/04
 C09D 5/02
 C09D123/00
 C09D153/00
 C09D163/00
 C09D175/04
 C09J123/00
 C09J153/00
 C09J163/00
 C09J175/04

(21)Application number : 2001-198605

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : MAEKAWA KAZUHIKO
 KATO MITSURU
 YOSHIHARA SUKEJI

(30)Priority

Priority number : 2000196818 Priority date : 29.06.2000 Priority country : JP

(54) AQUEOUS DISPERSION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous dispersion excellent in adhesion or sticking to various substrates, storage stability, resistances to weather and water, etc.

SOLUTION: This dispersion is prepared by compounding (I) an aqueous dispersion prepared by dispersing a block copolymer comprising (A) polymer blocks formed mainly from an olefin monomer and (B) polymer blocks formed from 2-100 mol% vinyl monomer having a carboxyl or carboxylic anhydride group and 98-0 mol% other vinyl monomer copolymerizable therewith in an aqueous solution of a basic substance in an amount of 0.05 equivalent or higher per equivalent of the carboxyl or carboxylic anhydride groups with (II) a polyurethane resin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-80686

(P2002-80686A)

(43)公開日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 53/00	C 08 L 53/00	4 J 0 0 2	
C 08 F 2/44	C 08 F 2/44	C 4 J 0 1 1	
283/00	283/00	4 J 0 2 6	
C 08 G 59/22	C 08 G 59/22	4 J 0 3 6	
59/42	59/42	4 J 0 3 8	

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2001-198605(P2001-198605)	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22)出願日	平成13年6月29日(2001.6.29)	(72)発明者	前川 一彦 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 タッカ ホー クランバスアベニュー50
(31)優先権主張番号	特願2000-196818(P2000-196818)	(72)発明者	加藤 充 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラ レ内
(32)優先日	平成12年6月29日(2000.6.29)	(72)発明者	吉原 資二 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社 クラレ内
(33)優先権主張国	日本 (JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性分散液

(57)【要約】

【課題】 各種基材との接着性や密着性、貯蔵安定性、耐候性、耐水性、耐溶剤性等に優れる水性分散液を提供する。

【解決手段】 オレフィン系単量体単位から主としてなる重合体ブロック (A) とカルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体の単位 2~100 モル%および該ビニル系単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体の単位 98~0 モル%からなる重合体ブロック (B) とから構成されるブロック共重合体を前記カルボキシル基または無水カルボン酸基に対して 0.05 当量以上の塩基性物質の水溶液に分散してなる水性分散液 (I) にポリウレタン系樹脂 (II) を配合してなる水性分散液。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン系単量体単位から主としてなる重合体ブロック(A)とカルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体の単位2～100モル%および該ビニル系単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体の単位98～0モル%からなる重合体ブロック(B)とから構成されるブロック共重合体(I)を前記カルボキシル基または無水カルボン酸基に対して0.05当量以上の塩基性物質の水溶液に分散してなる水性分散液(I)に、ポリウレタン系樹脂(II)を配合してなる水性分散液。

【請求項2】 水性分散液(I)の固形分とポリウレタン系樹脂(II)との重量比が、10：90～90：10である請求項1に記載の水性分散液。

【請求項3】 請求項1または2に記載の水性分散液にさらに硬化剤を配合してなる水性分散液。

【請求項4】 硬化剤がエポキシ化合物である請求項3に記載の水性分散液。

【請求項5】 エポキシ化合物が、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルおよびビスフェノールAジグリシジルエーテルから選ばれる少なくとも1種である請求項4に記載の水性分散液。

【請求項6】 重合体ブロック(B)が、カルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体の単位2～50モル%および該ビニル系単量体と共に重合可能な他のビニル系単量体の単位98～50モル%からなる重合体ブロックである請求項1～5のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項7】 重合体ブロック(A)が、ポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体またはエチレン- α -オレフィン共重合体から誘導される重合体ブロックである請求項1～6のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項8】 重合体ブロック(A)の数平均分子量が1,000～100,000であり、重合体ブロック(B)の数平均分子量が1,000～100,000である請求項1～7のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項9】 ポリウレタン系樹脂(II)が、炭素数50～1000の1価または2価の脂肪族炭化水素基を有する請求項1～8のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項10】 ポリウレタン系樹脂(II)が、ポリウレタンの存在下でビニル系単量体を重合して得られたポリウレタン系複合樹脂である請求項1～9のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項11】 ブロック共重合体(I)100重量部に対してオレフィン系重合体を10～100重量部含む請求項1～10のいずれか1項に記載の水性分散液。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液からなるコーティング剤。

【請求項13】 請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液からなるプライマー。

【請求項14】 請求項1～11のいずれか1項に記載の水性分散液からなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性分散液に関する。本発明の水性分散液は、各種基材との接着性や密着性、貯蔵安定性、耐候性等に優れる。また本発明の水性分散液からなるコーティング剤によって得られたコーティング層は光沢、耐水性、耐摩耗性等に優れる。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は、加工性、耐水性、耐油性等の樹脂特性が優れる上に安価であることから、家庭電化製品や自動車部品用プラスチックとして多量に使用されており、その付加価値を高めるためにポリオレフィン成形品の表面に塗装を施したり、他の樹脂との積層体を形成することが試みられているが、ポリオレフィンは極性が低く、一般の塗料や他の樹脂との接着性が悪いという問題がある。

【0003】この問題を解決するために、あらかじめポリオレフィン成形品の表面をクロム酸、火炎、コロナ放電、プラズマ、溶剤等を用いて処理することにより成形品表面の極性を高め、塗料や他の樹脂との接着性を改善することが従来より試みられてきたが、これらの処理においては、複雑な工程を必要としたり、腐食性の薬剤を多量に使用するため危険を伴ったりするといった問題点があった。

【0004】このような状況下に、ポリオレフィン成形品の表面を塩素化ポリオレフィンを主成分とするプライマーで下塗りする方法が提案されたが、塩素化ポリオレフィンは人体に対して有害なトルエン、キシレン等の芳香族系有機溶媒に溶解させて使用することから、安全性や環境上の問題が生じるといった欠点があった。そこで塩素化ポリオレフィンを水性分散化する方法(特開平1-256556号公報、特開平4-218548号公報参照)が提案されたが、この方法においても芳香族系有機溶剤の使用を完全になくすことは困難である上に、得られる塗布皮膜の耐候性や耐水性が劣るという欠点がある。さらに、廃棄物焼却時の塩酸ガス発生やリサイクル等の面から塩素を含有しない水分散型接着剤が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかして、本発明の目的は、各種基材との接着性や密着性、貯蔵安定性、耐候性、耐水性等に優れる水性分散液およびそれからなるコーティング剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、オレフィン系単量体単位から主としてなる重合体ブロック (A) とカルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体の単位 2~100モル%および該ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位 98~0モル%からなる重合体ブロック (B) とから構成されるブロック共重合体 (I) を前記カルボキシル基または無水カルボン酸基に対して 0.05当量以上の塩基性物質の水溶液に分散してなる水性分散液

(I) に、ポリウレタン系樹脂 (II) を配合してなる水性分散液を提供することによって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明におけるブロック共重合体 (I) は、以下に述べる重合体ブロック (A) および重合体ブロック (B) から構成されており、例えば、ABA型ジブロック共重合体、ABA型トリブロック共重合体、BAB型トリブロック共重合体などを挙げることができる。これらのなかでも、AB型ジブロック共重合体が好ましい。

【0008】ブロック共重合体 (I) を構成する重合体ブロック (A) は、オレフィン系単量体単位から主としてなる重合体ブロックである。重合体ブロック (A) におけるオレフィン系単量体単位の含有量としては、重合体ブロック (A) の全構造単位の合計モル数に基づいて 50~100モル%の範囲内であることが好ましく、70~100モル%の範囲内であることがより好ましく、80~100モル%の範囲内であることがさらに好ましい。重合体ブロック (A) におけるオレフィン系単量体単位の含有量は、重合体ブロック (A) の全構造単位の合計モル数に基づいて 100モル%であることが最も好ましい。

【0009】オレフィン系単量体単位としては、例えば、エチレン；プロピレン、1-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセン等の α -オレフィン；2-ブテン；イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン；ビニルシクロヘキサン；シクロペンタジエン； β -ピネンなどから誘導される単位を挙げることができ、重合体ブロック (A) は、これらのうち 1 種または 2 種以上を含有することができる。重合体ブロック (A) は、エチレンまたはプロピレンから誘導される単位を含むのが好ましく、プロピレンから誘導される単位からなる重合体ブロック、プロピレンから誘導される単位およびエチレンから誘導される単位からなる共重合体ブロック、プロピレンから誘導される単位およびプロピレン以外の他の α -オレフィンから誘導される単位からなる共重合体ブロック、エチレンから誘導される単位からなる重合体ブロックまたはエチレンから誘導される単位およびプロピレン以外の他の α -オレフィンから誘

10

20

30

40

50

導される単位からなる共重合体ブロックを含有する重合体ブロックであるのがより好ましい。上記のオレフィン系単量体単位がブタジエン、イソブレン、シクロペンタジエン等の共役ジエンから誘導される単位の場合には、残存する不飽和結合が水素添加されていてもよい。

【0010】重合体ブロック (A) は、必要に応じて、上記のオレフィン系単量体と共重合可能なビニル系単量体から誘導される単位を 0~50モル%の範囲内の割合で含有することができる。該単量体単位の含有量は、0~30モル%の範囲内であることが好ましく、0~20モル%の範囲内であることがより好ましい。上記のオレフィン系単量体と共重合可能なビニル系単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド；N-ビニル-2-ピロリドンなどを挙げることができ、これらのうち 1 種または 2 種以上を用いることができる。これらのなかでも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、アクリロニトリルが好ましい。

【0011】本発明におけるブロック共重合体を構成する重合体ブロック (B) は、カルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体の単位を重合体ブロック (B) の全構造単位のモル数に基づいて 2~100モル%含有しており、水性分散液から形成されるコーティング層の耐水性の観点から、該単位の含有量は 2~50モル%の範囲内であることが好ましく、2~45モル%の範囲内であることがより好ましく、2~30モル%の範囲内であることがさらに好ましい。

【0012】カルボキシル基を有するビニル系単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、マレイン酸などを挙げることができ、これらのうち 1 種または 2 種以上を用いることができる。これらのなかでも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0013】無水カルボン酸基 (式: -CO-O-CO- で示される基) を有するビニル系単量体としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、ブテニル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などを挙げることができ、これらのうち 1 種または 2 種以上を用いることができる。これらのなかでも、無水マレイン酸が好ましい。

【0014】重合体ブロック (B) は、上記のカルボキシル基または無水カルボン酸基を有するビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体の単位を重合体ブロック (B) の全構造単位のモル数に基づいて 0~98モル%、好ましくは 50~98モル%、より好ましくは 5~98モル%、さらに好ましくは 70~98モル%の

割合で含有することができる。上記の他のビニル系単量体としては、スチレン、p-スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩等のスチレン系単量体；(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル、ピバリン酸ビニル等のビニルエステル；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリルアミド；N-ビニル-2-ピロリドンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのなかでも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、スチレン、アクリロニトリルが好ましい。

【0015】重合体ブロック(A)の数平均分子量としては、1,000～100,000の範囲内であることが好ましく、1,000～20,000の範囲内であることがより好ましい。重合体ブロック(B)の数平均分子量としては、1,000～100,000の範囲内であることが好ましく、1,000～20,000の範囲内であることがより好ましい。ブロック共重合体の数平均分子量としては、2,000～200,000の範囲内であることが好ましく、2,000～40,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、標準ポリスチレン検量線から求めた値である。また、ブロック共重合体(I)における、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)の重量割合は、重合体ブロック(A)／重合体ブロック(B)=3/1～1/3の範囲内であることが好ましく、重合体ブロック(A)／重合体ブロック(B)=2/1～1/2の範囲内であることがより好ましい。

【0016】本発明におけるブロック共重合体(I)は、例えば、末端にメルカブト基を有する重合体ブロック(A)の存在下に、重合体ブロック(B)を構成する単量体成分をラジカル重合することにより製造することができる。この方法によれば、目的とする数平均分子量および分子量分布を有するブロック共重合体(I)を簡便かつ効率的に製造することができる。

【0017】末端にメルカブト基を有する重合体ブロック(A)は、各種の方法により製造することができ、例えば、末端に二重結合を有するポリオレフィン系重合体に、チオ-S-酢酸、チオ-S-安息香酸、チオ-S-プロピオン酸、チオ-S-酪酸またはチオ-S-吉草酸などを付加させた後、酸またはアルカリで処理する方法、アニオン重合法によりポリオレフィンを製造する際の停止剤としてエチレンスルフィドを用いる方法などにより製造することができる。

【0018】本発明の水性分散液において、上記したブロック共重合体(I)100重量部に対してオレフィン系重合体を1～200重量部配合すると、該水性分散液

から形成されるコーティング層の強度が向上する場合がある。オレフィン系重合体の配合量としては、水性分散液の貯蔵安定性と得られるコーティング層の強度のバランスの観点から、ブロック共重合体(I)100重量部に対して1～100重量部の範囲内であるのが好ましく、1～50重量部の範囲内であるのがより好ましい。オレフィン系重合体の配合量が200重量部を超えると、得られる水性分散液における分散物質の平均粒子径が大きくなり、水性分散液の貯蔵安定性が低下する。

【0019】上記のオレフィン系重合体としては、例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、プロピレン- α -オレフィン共重合体、エチレン- α -オレフィン共重合体、エチレン-プロピレンジエン(またはトリエン)三元共重合体などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を用いることができる。上記のエチレン- α -オレフィン共重合体における α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられ、エチレン-プロピレンジエン(またはトリエン)三元共重合体におけるジエン(またはトリエン)としては、1,4-ヘキサジエン、1,6-オクタジエン、2-メチル-1,5-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-ヘプタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等の鎖状非共役ジエン；シクロヘキサジエン、ジクロロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン等の環状非共役ジエン；2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、1,3,7-オクタトリエン、1,4,9-デカトリエン等のトリエンなどが挙げられる。また、上記のオレフィン系重合体は変性されていてもよく、該変性は、塩素化、臭素化等のハロゲン化；クロロスルフオン化；エポキシ化；ヒドロキシル化；無水カルボン酸化；カルボン酸化などの公知の諸法を用いて行うことができる。

【0020】上記したブロック共重合体(I)および必要に応じて配合されるオレフィン系重合体を、ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(B)におけるカルボキシル基または無水カルボン酸基に対して0.05当量以上の塩基性物質の水溶液に前記ブロック共重合体

(I)の融点以上の温度で分散させることにより、本発明における水性分散液(I)を製造することができる。なお、上記のオレフィン系重合体を含む水性分散液

(I) を製造する場合には、ブロック共重合体 (I) およびオレフィン系重合体のうち、融点が高い方の重合体の融点以上の温度で上記の水溶液に分散させるのがよい。上記の分散を上記の融点より低い温度で行うと、分散物質の平均粒径が大きくなり、水性分散液 (I) の安定性が低下する。

【0021】上記の分散は、攪拌手段を備えた耐圧容器を用いて行なうことができ、攪拌手段としては、特に限定されないが、大きな剪断力を生じさせる観点から、タービン型攪拌機、コロイドミル、ホモミキサー、ホモナイザーが好ましい。また、分散は、可動式の攪拌装置を備えたラインミキサーや「スタティックミキサー」

(商品名、株式会社ノリタケ製)などの非可動式のライン式の混合機を使用して実施してもよい。

【0022】上記の塩基性物質としては、アンモニア、ヒドロキシアミン、水酸化アンモニウム、ヒドラジン、ヒドラジン水和物、(ジ)メチルアミン、(ジ)エチルアミン、(ジ)プロピルアミン、(ジ)ブチルアミン、(ジ)ヘキシルアミン、(ジ)オクチルアミン、(ジ)エタノールアミン、(ジ)プロパンノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、シクロヘキシルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアミン化合物；酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等の金属酸化物；水酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム等の金属水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム等の炭酸塩；酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム等の酢酸塩などが挙げられる。これらのうちでも、入手の容易さ、水性分散液の安定性の観点から、アンモニア、(ジ)メチルアミン、

(ジ)エチルアミン、(ジ)プロピルアミン、N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、(ジ)ブチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましく、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムがより好ましい。

【0023】これらの塩基性物質は水溶液として用いられる。塩基性物質の使用量は、ブロック共重合体 (I) の重合体ブロック (B) におけるカルボキシル基または無水カルボン酸基に対して0.05当量以上であり、分散物質の粒子径を微細化する観点から、0.2~5.0

10

20

30

40

50

当量の範囲内であることが好ましく、0.3~1.5当量の範囲内であることがより好ましい。なお、カルボキシル基1モルに対する1当量とは、塩基性物質1モル当量であり、無水カルボン酸基1モルに対する1当量とは、塩基性物質2モル当量である。

【0024】水性分散液 (I) におけるブロック共重合体 (I) と塩基性物質の水溶液との配合割合は、ブロック共重合体 (I) 5~70重量部に対して塩基性物質の水溶液95~30重量部の範囲内であることが好ましい。

【0025】水性分散液 (I) にポリウレタン系樹脂 (II) を配合することにより、本発明の水性分散液を得ることができる。ポリウレタン系樹脂 (II) の配合方法は特に限定されるものではない。本発明の水性分散液は、例えば、水性分散液 (I) にポリウレタン系樹脂 (II) の水性分散液または水溶液を添加することによって製造することができる。また、本発明の水性分散液は、前記のブロック共重合体 (I) とポリウレタン系樹脂 (II) を水性媒体に同時に分散させることによって製造することも可能である。

【0026】ポリウレタン系樹脂 (II) は、水性分散液または水溶液の形態で配合されることが好ましく、該水性分散液または水溶液としては、公知のものを使用することができる。例えば、①有機ポリイソシアネート、高分子ポリオールおよびカルボキシル基含有ポリオールを反応させて得られるカルボキシル基を含有する末端イソシアネートプレポリマーを三級アミン等により中和して水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させて得られるポリウレタンの水性分散液、②有機ポリイソシアネートおよび高分子ポリオールを反応させて得られる末端イソシアネートプレポリマーを界面活性剤の存在下で水中に乳化分散させると同時に／または乳化分散させた後に、ポリアミン等の鎖伸長剤により高分子量化させて得られるポリウレタンの水性分散液、③有機ポリイソシアネート、高分子ポリオール、カルボキシル基含有ポリオールおよび鎖伸長剤を反応させて得られるカルボキシル基を含有するポリウレタンを三級アミン等により中和して水中に乳化分散させたポリウレタンの水性分散液、④前記①~③に記載のポリウレタンの水性分散液中でビニル单量体を乳化重合して得られるポリウレタン系複合樹脂の水性分散液、⑤有機ポリイソシアネート、ポリオキシアルキレングリコールを含む高分子ポリオールおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリオキシアルキレン基含有のポリウレタンを、水中に溶解または乳化分散させたポリウレタンの水溶液または水性分散液などを挙げることができる。

【0027】ポリウレタン系樹脂 (II) の製造に用い得る有機ポリイソシアネートとしては、通常のポリウレタンの製造に従来から用いられている有機ポリイソシア

ネートのいずれもが使用できるが、分子量500以下の脂環式ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートのうち1種または2種以上が好ましく使用される。これらの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネートなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。また、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体などの3官能以上のポリイソシアネートを併用することもできる。

【0028】ポリウレタン系樹脂(I I)の製造に用い得る高分子ポリオールとしては、ポリエチレンジリコール、ポリプロピレンジリコール、ポリテトラメチレンジリコール、ポリ(メチルテトラメチレンジリコール)などのポリエーテルポリオール；ポリブチレンジペートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリヘキサメチレンジペートジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンジペート)ジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンセバケート)ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリ(β-メチル-δ-バレロラクトン)ジオールなどのポリエステルポリオール；ポリヘキサメチレンカーボネートジオール、ポリ(3-メチル-1, 5-ペンチレンカーボネート)ジオールなどのポリカーボネートポリオール；ポリエステルポリカーボネートポリオール；ポリエチレンポリオール、ポリプロピレンポリオール、ポリイソブテンポリオール、ポリブタジエンポリオールおよびその水添物、ポリイソブレンポリオールおよびその水添物などのポリオレフィンポリオールなどの公知の高分子ポリオールを挙げることができ、ポリウレタン樹脂はこれらの高分子ポリオールの1種または2種以上を用いて形成させることができる。

【0029】高分子ポリオールの数平均分子量は300～10000であることが好ましく、400～8000であることがより好ましく、500～6000であることがさらに好ましい。なお、本明細書でいう高分子ポリオールの数平均分子量はJ I S K 1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量をいう。また、ポリウレタン樹脂の製造に用いる高分子ポリオールは、その1分子当たりの水酸基の数が、1～3であるのが好ましい。

【0030】ポリウレタン系樹脂(I I)の製造に用い得る鎖伸長剤成分としては、通常のポリウレタンの製造に従来から用いられている鎖伸長剤のいずれもが使用で

きるが、イソシアネート基と反応し得る活性水素原子を分子中に2個以上有する分子量300以下の低分子化合物を用いることが好ましい。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサンジオール、ビス-(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレンジリコールなどのジオール類；トリメチロールプロパン等のトリオール類；ペンタエリスリトル等のペンタオール類；ヒドラジン、エチレンジアミン、プロピレングジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジンおよびその誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類；アミノエチルアルコール、アミノプロピルアルコールなどのアミノアルコール類などが挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。これらのうちでも、ヒドラジン、エチレンジアミン、ピペラジン、アジピン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどのジアミン類が好ましく用いられる。また、鎖伸長反応時に、2官能以上のポリアミン化合物とともに、n-ブチルアミン、4-アミノブタン酸、6-アミノヘキサン酸などのモノアミン化合物を併用してもよい。

【0031】本発明で用いられるポリウレタン系樹脂(I I)は、水中に乳化分散または溶解するためにポリウレタン樹脂骨格中に中和されたカルボキシル基を有することが好ましい。ポリウレタン樹脂骨格中への中和されたカルボキシル基の導入は、ポリウレタン化反応において、カルボキシル基またはその塩を有し、且つ水酸基またはアミノ基等の活性水素原子を1個以上含有する化合物を併用し、必要に応じて三級アミン、アルカリ金属の水酸化物等の塩基性物質で中和することにより達成される。このような化合物としては、例えば、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酷酸、2, 2-ジメチロール吉草酸などが挙げられる。さらに、上記の化合物を共重合して得られるポリエステルポリオールまたはポリエステルポリカーボネートポリオール等を用いることができる。この中でも、2, 2-ジメチロールプロピオン酸または2, 2-ジメチロール酷酸を用いてポリウレタンプレポリマーを製造し、プレポリマー反応終了後またはプレポリマーを水中に乳化させる際に、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどの塩基性物質を添加してカルボン酸塩に変換する方法が好ましい。

【0032】本発明におけるポリウレタン系樹脂(I I)としては、ブロック共重合体との相溶性が向上して

基材への接着性能がより優れるという点から、(1)炭素数50～1000の1価または2価の脂肪族炭化水素基を有するもの、および/または(2)ポリウレタンとビニル系单量体からなる重合体との複合樹脂であることが好ましい。

【0033】炭素数50～1000の1価または2価の脂肪族炭化水素基を有するポリウレタン樹脂としては、例えば、高分子ポリオールの少なくとも一部として、炭素数50～1000の上記したポリオレフィンポリオールを使用して製造したポリウレタン樹脂などを挙げることができる。脂肪族炭化水素基の割合は、ポリウレタン樹脂全体に対し、10～50重量%であることが好ましく、15～45重量%であることがより好ましく、20～40重量%であることがさらに好ましい。

【0034】ポリウレタンとビニル系单量体の重合体の複合樹脂としては、例えば、ポリウレタンの存在下でビニル系单量体を重合して得られた複合樹脂などを挙げられ、その製法としては、ポリウレタンの水性分散液または水溶液中でビニル系单量体を乳化重合する方法や、ポリウレタン中でビニル系单量体を重合した後、水中に乳化分散または溶解させる方法などを挙げができる。ビニル系单量体としては、ブロック共重合体(I)の重合体ブロック(B)の原料として上記したもの用いることができる。ビニル系单量体の使用量は、ポリウレタン系樹脂(II)の全体に対し、10～90重量%であることが好ましく、20～80重量%であることがより好ましく、30～70重量%であることがさらに好ましい。

【0035】本発明に用いられるポリウレタン系樹脂(II)の水性分散液または水溶液は、界面活性剤を含有していてもよいが、界面活性剤の含有量がポリウレタン系樹脂(II)100重量部に対して10重量部以下であることが基材への密着性がより優れることから好ましく、5重量部以下であることがより好ましく、3重量部以下であることがさらに好ましい。

【0036】本発明における水性分散液(I)の固形分とポリウレタン系樹脂(II)の重量比は、10:90～90:10の範囲内であることが好ましい。水性分散液(I)の固形分とポリウレタン系樹脂(II)の合計100重量部に対してポリウレタン系樹脂(II)が10重量部未満である場合には、水性分散液から形成されるコーティング層の接着性や耐摩耗性が低下することがあり、ポリウレタン系樹脂(II)が90重量部を超えて余りに多量に使用される場合には、得られる水性分散液のポリオレフィン素材への付着性、耐水性などが低下することがある。

【0037】また、本発明では、ブロック共重合体(I)とポリウレタン系樹脂(II)に共架橋性の官能基を導入してもよい。架橋反応に用いる官能基の組み合わせとしては、ヒドラジド基とカルボニル基の組み合わ

せ、エポキシ基とカルボキシル基の組み合わせ、シクロカーボネート基とカルボニル基の組み合わせ、シラノール基とシラノール基の組み合わせなどが挙げられ、例えば、カルボニル基含有ブロック共重合体の水性分散液とヒドラジド基含有ポリウレタン系樹脂の水性分散液または水溶液の組み合わせなどを用いることができる。

【0038】本発明の水性分散液には、さらに硬化剤を配合することができる。本発明で用いる硬化剤は、ブロック共重合体(I)におけるカルボキシル基または酸無水物基と反応する官能基を1分子中に2個以上有する水溶性または水分散性の化合物である。硬化剤が有する官能基としては、例えば、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、カルボジイミド基およびイソシアネート基などが挙げられる。

【0039】硬化剤としては、これらの中でもエポキシ化合物が好ましく、特にエポキシ当量(エポキシ基1当量当たりの重量)が50～2500の多官能エポキシ化合物がより好ましく、エポキシ当量が100～1000の多官能エポキシ化合物がさらに好ましい。また、多官能エポキシ化合物の分子量は、150～5000の範囲内であることが好ましく、200～3000の範囲内であることがより好ましい。

【0040】エポキシ化合物の具体例として、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペントエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール(エチレンオキサイド)グリシジルエーテル、p-t-ブチルフェニルグリシジルエーテル、ラウリルアルコール(エチレンオキサイド)グリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエステル、o-フタル酸グリシジルエステル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルフタルイミド、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル等を挙げができる。特に、塗料との密着性に優れる水分散液が得られること、水性分散液の調製が容易であること等の点から、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

リシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルが好ましい。

【0041】これらのエポキシ化合物は、水性分散液の形態で容易に入手することができる。例えば、ナガセ化成工業からデナコール、デナキャスト等の商品名、カネボウNSCからエポルジョン等の商品名で市販されているものなどが挙げられる。また、水溶性エポキシ化合物については市販品を待たずとも、容易に水溶液を得ることができる。

【0042】多官能エポキシ化合物以外の硬化剤としては、PZ-33（商品名；株式会社日本触媒製）などの多官能アジリジン化合物；WS-500（商品名；株式会社日本触媒製）、K-2030E（商品名；株式会社日本触媒製）などの多官能オキサゾリン化合物；カルボジライトE-01（商品名；日清紡績株式会社製）、カルボジライトV-02（商品名；日清紡績株式会社製）などの多官能カルボジイミド化合物；CR-60N（商品名；大日本インキ化学工業株式会社製）、タケラックWD（商品名；武田薬品工業株式会社製）などの多官能イソシアネート化合物などを用いることができる。

【0043】硬化剤の使用量は、水性分散液（I）の固形分およびポリウレタン系樹脂（II）の合計重量に対して0.2～20重量%の範囲内であることが好ましい。硬化剤の配合量が0.2重量%未満である場合には、水性分散液から形成されるコーティング層の耐溶剂性および耐久性などが十分でないことがあり、20重量%を超えて余りに多量に使用する場合には、水性分散液のポリオレフィン素材への付着性などが十分でなくなることがある。

【0044】本発明の水性分散液には、必要に応じて、増粘剤、消泡剤等を添加することができる。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ポリリン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、カゼイン、ビニルアルコール-メタクリル酸共重合体、デンプン、蛋白質等の水溶性高分子を挙げることができる。

【0045】さらに、塗布される素材の濡れ性を改善するため、本発明の水性分散液に対し、少量の有機溶剤を添加してもよい。また、本発明の水性分散液は、上記の化合物の他に、必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、熱分解防止剤、紫外線吸収剤等の各種安定剤；酸化チタン、有機顔料等の着色剤；カーボンブラック、フェライト等の導電性付与剤；有機または無機系のフィラーを含有していてもよい。

【0046】酸化防止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、o-t-ブチル-p-クレゾール、テトラキス-[メチレン-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-ナフチルアミン、p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。

【0047】紫外線吸収剤としては、例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-(2'-ジヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-t-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロルベンゾトリアゾール、ビス(2,2',6,6')-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。有機系フィラーとしては、例えば、木粉、パルプ粉、レヨン、ビニロン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン等の高分子の粒子などが挙げられる。また、無機系のフィラーとしては、例えば、タルク、クレー、カオリン、マイカ等のケイ酸塩、シリカ、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛等の酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩などが挙げられる。

【0048】本発明の水性分散液における分散物質の平均粒子径は、水性分散液の貯蔵安定性、各種基材との密着性、接着性の観点から、0.05～2μmの範囲内であることが好ましく、0.05～1μmの範囲内であることがより好ましい。本発明の水性分散液は、分散物質の粒子径が小さいため、相分離が起こりにくく、貯蔵安定性が良好である。そして、本発明の水性分散液は、ポリオレフィン系樹脂などの非極性基材、特にポリプロピレンに対する接着性や密着性に優れている。さらに、極性基材に対する接着性にも優れることから、コーティング剤（塗装や接着の際のプライマー、塗料、接着剤、表面改質剤）などとして有用である。

【0049】本発明の水性分散液は、例えば、高圧法ポリエチレン、中低圧法ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-4-メチル-1-ペンテン、ポリスチレン等のポリオレフィンや、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー等のポリオレフィン共重合体からなる成形品に使用されるコーティング剤として好適に用いることができる。

【0050】さらに、本発明の水性分散液は、上記のポリオレフィンやその他の重合体以外にも、ポリプロピレンと合成ゴムからなる成形品、ポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリカーボネート樹脂等からなる成形品、さらには鋼板や電着処理鋼板等の表面処理にも用いることができる。また、ポリウレタン樹脂、脂肪酸変性ポリエステル樹脂、オイルフリーポリエステル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を主成分とする塗料、接着剤等を塗布する表面に下塗し、その表面への塗料、接着剤等の付着性を改善するとともに、鮮映性、低温衝撃性等に優れる塗膜を形成する目的にも用いることができる。

【0051】すなわち、本発明の水性分散液は、ポリプロ

ロピレン等のポリオレフィンからなる自動車バンパー等の成形品、ポリプロピレンと合成ゴムからなる自動車バンパー等の成形品、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を用いたSMC成形品、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂成形品、ポリウレタン樹脂成形品、カチオン電着塗装鋼板等に下塗りして、これらの成形品の表面への塗料、接着剤等の付着性を改善するプライマーとして好適である。特に、本発明の水性分散液は、各種の顔料の分散性に優れるとともに、光沢、耐水性、耐摩耗性、耐光性、耐溶剤性等に優れたコーティング層を形成することから、塗料に代表されるコーティング剤の基剤として有用である。

【0052】また、本発明の水性分散液を主成分とするコーティング剤が適用される成形品は、上記の各種重合体あるいは樹脂が、射出成形、圧縮成形、中空成形、押出成形、回転成形等の公知の成形法のいずれの方法によって成形されたものであってもよい。

【0053】本発明の水性分散液を成形品の表面に適用する際に、通常、行われている塩素系溶剤、例えば、1, 1, 1-トリクロルエタン、1, 1, 1-トリクロルエチレン等による前処理あるいは蒸気洗浄を行う必要はなく、適用する前に、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類で洗浄するか、弱酸性あるいは弱アルカリ性の水溶液で洗浄すればよい。

【0054】本発明の水性分散液を成形品の表面に適用する方法としては、噴霧塗布が好適であり、例えば、スプレーガンにて成形品の表面に吹き付けられる。成形品への塗布は常温で行えばよく、塗布した後、自然乾燥や加熱強制乾燥等、適宜の方法によって乾燥され、コーティング層を形成することができる。

【0055】以上のように、成形品の表面に本発明の水性分散液を塗布し、乾燥させた後、該成形品の表面には、静電塗装、吹き付け塗装、刷毛塗り等の方法によって塗料、接着剤等を塗布することができる。塗料、接着剤等の塗布は、下塗りした後、上塗りする方法で行ってもよい。用いられる塗料、接着剤の種類は特に制限されないが、本発明の水性分散液は、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、メラミン樹脂塗料等を用いる塗装の場合に、成形品に予め下塗りして塗料付着性の高いプライマー層を形成することができるため、好ましい。塗料、接着剤等を塗布した後、ニクロム線ヒーター、赤外線ヒーター、高周波ヒーター等によって加熱する通常の方法に従って硬化させて、所望の塗膜を表面に有する成形品を得ることができる。塗膜を硬化させる方法は、成形品の材質、形状、使用する塗料、接着剤等の性状等によって適宜選ばれる。

【0056】さらに、本発明の水性分散液は、紙、木、金属、プラスティック等よりなる各種形状の物品（成形

体、フィルム、シート等）のコーティング剤（防水用途、離型用途、ヒートシール用途、ラミネート加工等における異種素材の接着剤用途、インキ用途、塗料のプライマー用途等）；水性塗料、水性インキの改質剤（顔料分散、光沢付与、耐摩耗性付与、耐水化等）；インクジエットインキやカラーコピーのバインダー；トナーの改質剤；つやだし剤；金属表面処理剤などとしても有用である。

【0057】

【実施例】以下に、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、下記の実施例および比較例において、分散物質の平均粒子径測定、塗装性試験および熱ラミネート接着試験は、次のようにして行った。

（平均粒子径測定）大塚電子株式会社製「ELS800」を用いて光散乱法により測定した。

【0058】（塗装性試験）

1. 基盤目試験

JIS K5400に記載されている基盤目試験の方法に準じて基盤目を付けた試験片を作成し、セロテープ【商品名、ニチバン（株）社製】を基盤目上に貼り付けた後、これを速やかに90度方向に引張って剥離させ、基盤目100の内、剥離されなかった基盤目数にて評価した。

2. 耐水性試験

塗装板を40℃の温水に240時間浸漬後、水を拭き取り、1時間後にJIS K5400に準拠して基盤目試験を実施した。

3. 耐溶剤性試験

塗装板をガソリン／エタノール=9/1（重量比）に25℃、30分浸漬して塗膜の浮き状態を観察した。

- ・塗膜に全く変化がないものを◎
- ・塗膜の1～5%剥離しているものを△
- ・塗膜が5%以上剥離しているものを×

で評価した。

4. 耐光性試験

塗装板をフェードメーター（ブラックパネル温度83℃）にて400時間照射後に塗装板の塗膜面についてJIS K5400に準拠して基盤目試験を行った。

5. 光沢評価

塗装板をグロス測定装置（株式会社堀場製作所製「グロスチェック IG-330」）を用いてJIS K5400に準拠して測定を行なった。

【0059】（熱ラミネート接着試験）厚さ20μmのOPPフィルムの未処理面に水性分散液を32番のバーコーターで塗布後、50℃で乾燥し、次いでラミネート試験機を使用して、下記の各種フィルムとラミネート接着処理を行なった。得られたラミネートフィルムについて、JIS K6854-3に準拠して剥離強度の測定を行なった。接着しなかった場合は剥離強度を「0」とし

た。また、剥離せず材料が破壊された場合は、「材破」とした。

・フィルム

O P P フィルム〔厚さ：20 μm ；東セロ株式会社製、「トーセロ O P - U 1」（商品名）〕

P E T フィルム〔厚さ：100 μm ；ダイアホイル株式会社製、「ダイアホイル S」（商品名）〕

P A 6 フィルム〔厚さ：40 μm ；東レ株式会社製、「レイファン」（商品名）〕

エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルム〔厚さ：15 μm ；株式会社クラレ製、「エバール F」（商品名）〕

【0060】製造例1：ブロック共重合体（I-1）

〔プロピレン- α -オレフィン共重合体ブロック/エチルアクリレート-アクリル酸共重合体ブロック〕の水性分散液（I-1）の製造

(1) プロピレン- α -オレフィン共重合体〔三井化学株式会社製、「タフマー X R 110 T」（商品名）〕500 gを1リットルの反応器に入れ、内温が390℃になるまで昇温し、2時間攪拌することで末端に二重結合を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を得た。末端二重結合量は、188.7 $\mu\text{mol/g}$ であった。

(2) 上記(1)で得られた末端に二重結合を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体100重量部、キシレン300重量部およびチオ-S-酢酸4.3重量部を反応器に入れて、内部を充分に窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部を添加して、90℃で2時間反応させて、末端にチオアセチル基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を製造した。末端チオアセチル基量は、179.2 $\mu\text{mol/g}$ であり、付加反応率は、95%であった。

(3) 上記(2)で得られた末端にチオアセチル基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体100重量部を、キシレン120重量部とn-ブタノール30重量部の混合溶媒中に溶解し、水酸化ナトリウムの4%n-ブタノール溶液5.7重量部を添加して、窒素中トルエン還流温度で1時間反応させることにより、末端にメルカプト基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を製造した。末端メルカプト基量は、175.6 $\mu\text{mol/g}$ であり、付加反応率は、98%であった。

【0061】(4) 上記(3)で得られた末端にメルカプト基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体100重量部をキシレン150重量部に溶解し、これにエチルアクリレート80重量部、アクリル酸10重量部を加えて、窒素中、90℃で、重合速度が1時間あたり約10%になるように1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を添加し、重合率が95%になった時点で反応を停止した。反応液を冷却後、溶媒を除去し、プロピレン- α -オレフィン共重合体ブロック（A）およびエチルアクリレート-アクリル酸共重合

体ブロック（B）〔エチルアクリレート：アクリル酸=90:10（重量比）〕から構成されるAB型ジブロック共重合体（以下、「ブロック共重合体（I-1）」と称する）を得た。得られたブロック共重合体（I-1）の重合体ブロック（A）の数平均分子量は5,300、重合体ブロック（B）の数平均分子量は4,500、ブロック共重合体（I-1）の数平均分子量は9,800であり、融点は103℃であった。得られたブロック共重合体（I-1）50 gおよびキシレン250 gを攪拌機、コンデンサーを備えた0.5リットルの反応槽に入れ、100℃で溶解させた。次に、0.1%の水酸化ナトリウム水溶液300 gを滴下ロートで1時間かけて系内に供給し、キシレン-水懸濁液を得た。この懸濁液中のキシレンを留去することで、粗水性乳化物を得た。この粗水性乳化物300 g（樹脂分50 g）および28%のアンモニア水3.9 gを加圧反応容器に仕込み、160℃で1時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却して水性分散液（I-1）を得た。得られた水性分散液（I-1）の分散物質は真球状で平均粒子径を測定したところ20.3 μm であった。この水性分散液（I-1）は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0062】製造例2：ブロック共重合体（I-2）

〔ポリプロピレンブロック/エチルアクリレート-アクリル酸共重合体ブロック〕の水性分散液（I-2）の製造

(1) ポリプロピレン〔三井化学株式会社製、「三井ノーブレン MH 8」（商品名）〕500 gを1リットルの反応器に入れ、内温が390℃になるまで昇温し、4時間攪拌することで末端に二重結合を有するポリプロピレンを得た。末端二重結合量は、232.5 $\mu\text{mol/g}$ であった。

(2) 上記(1)で得られた末端に二重結合を有するポリプロピレン100重量部、キシレン300重量部およびチオ-S-酢酸5.3重量部を反応器に入れて、内部を充分に窒素置換した後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2重量部を添加して、90℃で2時間反応させて、末端にチオアセチル基を有するポリプロピレンを製造した。末端チオアセチル基量は、218.6 $\mu\text{mol/g}$ であり、付加反応率は、94%であった。

(3) 上記(2)で得られた末端にチオアセチル基を有するポリプロピレン100重量部を、キシレン120重量部とn-ブタノール30重量部の混合溶媒中に溶解し、水酸化ナトリウムの4%n-ブタノール溶液6.9重量部を添加して、窒素中トルエン還流温度で1時間反応させることにより、末端にメルカプト基を有するポリプロピレンを製造した。末端メルカプト基量は、214.2 $\mu\text{mol/g}$ であり、付加反応率は、98%であった。

【0063】(4) 上記(3)で得られた末端にメルカプト基を有するポリプロピレン100重量部をキシ

ン150重量部に溶解し、これにエチルアクリレート80重量部、アクリル酸10重量部を加えて、窒素中、90℃で、重合速度が1時間あたり約10%になるように1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を添加し、重合率が90%になった時点で反応を停止した。反応液を冷却後、溶媒を除去し、ポリプロピレンブロック(A)およびエチルアクリレート-アクリル酸共重合体ブロック(B) [エチルアクリレート:アクリル酸=90:10(重量比)]から構成されるAB型ジブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(I-2)」と称する)を得た。得られたブロック共重合体(I-2)の重合体ブロック(A)の数平均分子量は4,300、重合体ブロック(B)の数平均分子量は3,800、ブロック共重合体(I-2)の数平均分子量は8,100であり、融点は148℃であった。得られたブロック共重合体(I-2)50gおよびキシレン250gを攪拌機、コンデンサーを備えた0.5リットルの反応槽に入れ、100℃で溶解させた。次に、0.1%の水酸化ナトリウム水溶液300gを滴下ロートで1時間かけて系内に供給し、キシレン-水懸濁液を得た。この懸濁液中のキシレンを留去することで、粗水性乳化物を得た。この粗水性乳化物300g(樹脂分50g)および28%のアンモニア水3.9gを加圧反応容器に仕込み、160℃で1時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却して水性分散液(I-2)を得た。得られた水性分散液(I-2)の分散物質は真球状で平均粒子径を測定したところ0.3μmであった。この水性分散液(I-2)は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0064】製造例3：ブロック共重合体(I-3)

[プロピレン- α -オレフィン共重合体ブロック/エチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体ブロック]の水性分散液(I-3)の製造

製造例1の(3)で得られた末端にメルカプト基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体100重量部をキシレン150重量部に溶解し、これにエチルアクリレート80重量部、無水マレイン酸10重量部を加えて、窒素中、90℃で、重合速度が1時間あたり約10%になるように1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)を添加し、重合率が95%になった時点で反応を停止した。反応液を冷却後、溶媒を除去し、プロピレン- α -オレフィン共重合体ブロック(A)およびエチルアクリレート-無水マレイン酸共重合体ブロック(B) [エチルアクリレート:無水マレイン酸=90:10(重量比)]から構成されるAB型ジブロック共重合体(以下、「ブロック共重合体(I-3)」と称する)を得た。得られたブロック共重合体(I-3)の重合体ブロック(A)の数平均分子量は5,300、重合体ブロック(B)の数平均分子量は3,000、ブロック共重合体(I-3)の数平均分子量は8,300で

10

20

30

40

50

あり、融点は103℃であった。得られたブロック共重合体(I-3)50gおよびキシレン250gを攪拌機、コンデンサーを備えた0.5リットルの反応槽に入れ、100℃で溶解させた。次に、0.1%の水酸化ナトリウム水溶液300gを滴下ロートで1時間かけて系内に供給し、キシレン-水懸濁液を得た。この懸濁液中のキシレンを留去することで、粗水性乳化物を得た。この粗水性乳化物300g(樹脂分50g)および28%のアンモニア水3.9gを加圧反応容器に仕込み、160℃で1時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却して水性分散液(I-3)を得た。得られた水性分散液(I-3)の分散物質は真球状で平均粒子径を測定したところ0.2μmであった。この水性分散液(I-3)は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0065】製造例4：ブロック共重合体(I-1)

[プロピレン- α -オレフィン共重合体ブロック/エチルアクリレート-アクリル酸共重合体ブロック]とプロピレン- α -オレフィン共重合体からなる水性分散液(I-4)の製造

製造例1の(4)で得られたブロック共重合体(I-1)40gおよびプロピレン- α -オレフィン共重合体[三井化学株式会社製、「タフマーハーXR110T」(商品名)]10g、キシレン250gを攪拌機、コンデンサーを備えた0.5リットルの反応槽に入れ、100℃で溶解させた。次に、0.18%の水酸化ナトリウム水溶液300gを滴下ロートで1時間かけて系内に供給し、キシレン-水懸濁液を得た。この懸濁液中のキシレンを留去することで、粗水性乳化物を得た。この粗水性乳化物300g(樹脂分50g)および28%のアンモニア水3.4gを加圧反応容器に仕込み、160℃で1時間攪拌した。攪拌後、室温まで冷却して水性分散液(I-4)を得た。得られた水性分散液(I-4)の分散物質は真球状で平均粒子径を測定したところ0.4μmであった。この水性分散液(I-4)は1週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0066】製造例5：ポリウレタン樹脂(II-1)

の水性分散液(II-1)の製造

冷却管付きの三つロフラスコに、イソホロンジイソシアネート77.0g、数平均分子量2000のポリ(3-メチル-1,5-ペンチレン/ヘキサメチレンカーボネート)ジオール(3-メチル-1,5-ペンタジオールおよび1,6-ヘキサンジオールを1:1の重量比で用いて、ジエチルカーボネートと反応させて製造)180.0g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸15.3gおよび2-ブタノン153.2gを秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、70℃で4時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーの2-ブタノン溶液を製造した。次いで、40℃に冷却し、トリエチルアミン10.5gを蒸留水250.6gに溶解した水溶液を1分間かけて添加し、さらに3分間攪拌

して乳化を行った。次いで、蒸留水 259.9 g を加えて 3 分間攪拌した後、ピペラジン・6 水和物 21.2 g、ジエチレントリアミン 2.5 g を蒸留水 67.2 g に溶解した水溶液を 1 分間かけて添加し、さらに 3 時間攪拌して鎖伸長反応を行った。その後、2-ブタノンをロータリーエバボレーターにより除去して、固形分重量 33 重量% のポリウレタン樹脂 (II-1) の水性分散液 (II-1) を得た。得られた水性分散液 (II-1) の分散物質の平均粒子径は 0.2 μm であった。この水性分散液 (II-1) は 1 週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0067】製造例 6：ポリウレタン樹脂 [炭素数 250 の脂肪族炭化水素基を 39 重量% 含有] (II-2) の水性分散液 (II-2) の製造

冷却管付きの三つロフラスコに、2,4-トリレンジイソシアネート 57.3 g、数平均分子量 2000 のポリテトラメチレングリコール 140.0 g、数平均分子量 3500 の水添ポリブタジエンジオール [日本曹達株式会社製、「G I - 3000」(商品名)] 140.0 g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル) 酪酸 9.1 g およびトルエン 183.5 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、80°C で 4 時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーのトルエン溶液を製造した。その後、40°C に冷却し、トリエチルアミン 6.2 g を加えて 10 分間攪拌を行った。次いで、ラウリル硫酸ナトリウム 7.4 g を蒸留水 267.0 g に溶解した水溶液を前記プレポリマーに加えホモミキサーで 1 分間攪拌して乳化した後、直ちにジエチレントリアミン 7.1 g およびイソホロンジアミン 5.9 g を蒸留水 467.1 g に溶解した水溶液を加えてホモミキサーで 1 分間攪拌し、鎖伸長反応を行った。その後、トルエンをロータリーエバボレーターにより除去して、固形分重量 33 重量% のポリウレタン樹脂 (II-2) の水性分散液 (II-2) を得た。得られた水性分散液 (II-2) の分散物質の平均粒子径は 0.5 μm であった。この水性分散液 (II-2) は 1 週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0068】製造例 7：ポリウレタン樹脂 [炭素数 780 の脂肪族炭化水素基を 32 重量% 含有] (II-3) の水性分散液 (II-3) の製造

(1) 製造例 1 の (1) と同様にして得られた末端に二重結合を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を用いて、チオ-S-酢酸の代わりに 2-メルカプトエタノールを用いること以外は製造例 1 の (2) と同様にして、末端に水酸基を有するプロピレン- α -オレフィン共重合体を製造した。末端水酸基量は、181.2 μmol/g であり、付加反応率は、96% であった。

(2) 冷却管付きの三つロフラスコに、イソホロンジイソシアネート 81.8 g、数平均分子量 2000 のボリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート) ジオ

ール 100.0 g、上記 (1) で得られた水酸基末端のプロピレン- α -オレフィン共重合体 100.0 g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル) プロピオノ酸 1.5.5 g およびトルエン 154.2 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、80°C で 4 時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させ、ポリウレタンプレポリマーのトルエン溶液を製造した。その後、40°C に冷却し、トリエチルアミン 11.7 g を加えて 15 分間攪拌を行った。その後、蒸留水 278.1 g を 1 分間かけて添加し、さらに 3 分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 215.0 g を加えて 3 分間攪拌した後、ジエチレントリアミン 9.5 g およびエチレンジアミン 2.8 g を蒸留水 123.6 g に溶解した水溶液を 1 分間かけて添加し、さらに 3 時間攪拌して鎖伸長反応を行った。その後、トルエンをロータリーエバボレーターにより除去して、固形分重量 33 重量% のポリウレタン樹脂 (II-3) の水性分散液を得た。得られた水性分散液 (II-3) の分散物質の平均粒子径は 0.7 μm であった。この水性分散液 (II-3) は 1 週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0069】製造例 8：ポリウレタン系複合樹脂 [ビニル単量体重合体を 70 重量% 含有] (II-4) の水性分散液 (II-4) の製造

(1) 冷却管付きの三つロフラスコに、イソホロンジイソシアネート 53.8 g、数平均分子量 850 のポリテトラメチレングリコール 40.0 g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル) 酪酸 12.0 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 2.0 g およびアクリル酸エチル 32.3 g を秤取し、乾燥窒素雰囲気下に、70°C で 4 時間攪拌して系中の水酸基を定量的に反応させた後、アクリル酸エチル 42.0 g および 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート 1.5 g を添加し、ポリウレタンプレポリマーのアクリル酸エチル溶液を製造した。その後、40°C に冷却し、ジエチルアミノエタノール 9.0 g を蒸留水 116.8 g に溶解した水溶液を 1 分間かけて添加し、さらに 3 分間攪拌して乳化を行った。次いで、蒸留水 215.9 g を加えて 3 分間攪拌した後、ピペラジン・6 水和物 9.8 g およびヒドラジン・1 水和物 2.5 g を蒸留水 46.7 g に溶解した水溶液を 1 分間かけて添加し、さらに 3 時間攪拌して鎖伸長反応を行った。

(2) 上記 (1) で得られたポリウレタンおよびアクリル酸エチルの水性分散液に、硫酸第一鉄・7 水和物 0.0097 g、ピロリン酸カリウム 0.29 g、ロンガリット(ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレートの 2 水塩) 0.45 g およびエチレンジアミン四酢酸・ニナトリウム塩 0.019 g を蒸留水 174.0 g に溶解した水溶液を添加した後、40°C に昇温し、系内を十分に窒素置換した。次いで、クメンヒドロパーオキシド 0.088 g、ECT-3NE (商品名、日本サンファクタント工業株式会社製; アニオン性乳化剤) 0.

0.44 g および蒸留水 6.0 g からなる乳化液（重合開始剤含有乳化液）をフラスコ内に 1 時間かけて滴下した後、アクリル酸エチル 1.90, 1 g および 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート 3.9 g からなる混合液（ビニル系单量体）と、クメンヒドロパーオキシド 0.20 g、ECT-3NEX（商品名、日本サーファクタント工業株式会社製；アニオン性乳化剤）0.10 g および蒸留水 14.0 g からなる乳化液（重合開始剤含有乳化液）を、別々の滴下ロートからフラスコ内に 2 時間かけて滴下し、滴下終了後、50℃に 1 時間保持して重合を完了させて、固形分重量 40 重量% のポリウレタン系複合樹脂（II-4）の水性分散液を得た。得られた水性分散液（II-4）の分散物質の平均粒子径は 0.2 μm であった。この水性分散液（II-4）は 1 週間静置しても粒子径に変化はなく安定であった。

【0070】実施例 1

製造例 1 で製造した水性分散液（I-1）の固形分 100 重量部に対して、製造例 5 で製造したポリウレタン系樹脂（II-1）の水性分散液を固形分換算で 60 重量部配合し、さらに水性分散液（I-1）の固形分および上記ポリウレタン系樹脂（II-1）の水性分散液の固形分の合計量に対し、エポキシ化合物であるソルビトルポリグリシンジルエーテル【ナガセ化成社製、「デナコール 611」（商品名）】を固形分換算で 5 重量% 配合して水性分散液を作製した。70℃の湯で洗浄したポリプロピレン成形板上に、この水性分散液を乾燥後の膜厚が 1.0 μm になるようにスプレー塗布を行い、50℃で 30 分乾燥し、表 1 に示す温度で 15 分間アニール処理を行った。塗装性試験の結果を表 1 に示す。また、熱ラミネート接着試験の結果を表 2 に示す。

【0071】実施例 2～4

製造例 6～8 で製造したポリウレタン系樹脂の水性分散液（II-2）、（II-3）または（II-4）の水*

* 水性分散液を用いること以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。また、代表的なものについての熱ラミネート接着試験の結果を表 2 に示す。

【0072】実施例 5～7

製造例 2～4 で製造した水性分散液（I-2）、（I-3）または（I-4）を用いること以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。また、代表的なものについての熱ラミネート接着試験の結果を表 2 に示す。

【0073】実施例 8

エポキシ化合物を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。また、熱ラミネート接着試験の結果を表 2 に示す。

【0074】比較例 1

市販の塩素化ポリオレフィンの水性分散液【東洋化成社製、「ハードレン EH202」（商品名）】を用い、ポリウレタン系樹脂の水性分散液（II-1）を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。また、熱ラミネート接着試験の結果を表 2 に示す。

【0075】参考例 1

ポリウレタン系樹脂の水性分散液（II-1）およびエポキシ化合物を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

【0076】参考例 2

ポリウレタン系樹脂の水性分散液（II-1）を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして水性分散液を作製し、塗装性試験を実施した。結果を表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	参考例 1	参考例 2
ブロック共重合体の水性分散液（I）	（I-1）	（I-1）	（I-1）	（I-1）	（I-2）	（I-3）	（I-4）	（I-1）	—	（I-1）	（I-1）
配合量（重量部）	100	100	100	100	100	100	100	100	—	100	100
塩素化ポリプロピレンの水性分散液（重量部）	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ポリウレタン系樹脂（II）の水性分散液	（II-1）	（II-2）	（II-3）	（II-4）	（II-1）	（II-1）	（II-1）	（II-1）	—	—	—
配合量（重量部）	60	60	60	60	60	60	60	60	—	—	—
エポキシ化合物（重量%）	5	5	5	5	5	5	5	—	5	—	5
熱処理温度（℃）	110	110	110	110	130	110	110	110	110	110	110
萬能目試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐水性	100	100	100	100	100	100	100	95	80	80	100
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
耐光性	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100	100
光沢（グロス）	84	83	85	82	85	81	82	82	82	85	55

【0078】上記表中、ブロック共重合体の水性分散液 50 （I）、塩素化ポリプロピレンの水性分散液およびポリ

ウレタン系樹脂（II）の水性分散液の配合量は、固形分換算の重量部で示した。また、エポキシ化合物の配合量は、ブロック共重合体の水性分散液（I）中の固形分とポリウレタン系樹脂（II）の合計重量、または塩素*

*化ポリプロピレンの水性分散液中の固形分とポリウレタン系樹脂（II）の合計重量に対する重量%で示した。

【0079】

【表2】

熱可塑性 ミニ ト接 着試験	実施例1	実施例4	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1
	接着温度（℃） 110	110	110	110	110	100
	剥離強度（g/25mm） OPP/OPP	材破	材破	材破	材破	材破
	OPP/PET	材破	材破	材破	材破	0
	OPP/PA6	材破	材破	材破	材破	0
	OPP/エバール	材破	材破	材破	材破	0

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、各種基材との接着性や密着性、貯蔵安定性、耐候性、耐水性、耐溶剤性等に優れる。

※れる水性分散液が提供される。また、本発明の水性分散液からなるコーティング剤によって得られたコーティング層は光沢、耐水性、耐摩耗性等に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーマコード（参考）
C 0 8 K	5/00	C 0 8 K	5/00
C 0 8 L	75/04	C 0 8 L	75/04
C 0 9 D	5/02	C 0 9 D	5/02
	123/00	123/00	
	153/00	153/00	
	163/00	163/00	
	175/04	175/04	
C 0 9 J	123/00	C 0 9 J	123/00
	153/00	153/00	
	163/00	163/00	
	175/04	175/04	

F ターム(参考) 4J002 BP03W CD01Y CD05Y CD11Y
CD12Y CD13Y CK03X CK04X
CK05X ER006 EU016 EU226
FD13Y FD136 FD200 GH01
GJ01 HA06
4J011 PA95 PB30 PC02
4J026 AB02 BA19 BA20 BA25 BA27
BA31 BA32 BA40 GA06
4J036 AB01 AD08 FB02 FB03 JA01
JA06 KA04
4J038 CB002 CQ001 CQ002 DB002
DG001 DG002 DG101 DG102
DG261 DG262 GA03 GA13
HA076 HA176 HA186 HA216
HA276 HA286 HA296 HA306
JB01 JB09 KA03 MA08 MA10
MA14 NA04 NA11 NA12 NA26
PB03 PB07 PC02 PC08
4J040 DA002 DM001 DM002 EC002
EC022 EF001 EF002 EF101
EF102 EF281 EF282 GA07
GA24 HA136 HA146 HA196
HA216 HB22 HC01 HC09
JA03 JB02 KA16 LA01 LA06
LA07 MA02 MA10

THIS PAGE BLANK (USPTO)